

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 77/38, C09J 183/08		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/03355 (43) Date de publication internationale: 2 février 1995 (02.02.95)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00891</p> <p>(22) Date de dépôt international: 18 juillet 1994 (18.07.94)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 93/09155 26 juillet 1993 (26.07.93) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BOILEAU, Sylvie [FR/FR]; 38, rue des Cordelières, F-75013 Paris (FR). QUENTIN, Jean-Pierre [FR/FR]; 35, rue Juliet-Curie, F-69005 Lyon (FR). TEYSSIE, Dominique [FR/FR]; 20-28, avenue de Latre-de-Tassigny, F-94230 Cachan (FR). YU, Jian, Ming [FR/FR]; 29, avenue Rogier, B-4000 Liège (BE).</p> <p>(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> <p>- FR 2708272</p> <p><i>transférable</i> <i>requiert</i></p>	

(54) Title: SILICONE RESINS WITH THERMO- OR HYDRO-SENSITIVE, REVERSIBLE OR NON-REVERSIBLE CROSSLINKING NODES

(54) Titre: RESINES SILICONES A NŒUDS DE RETICULATION THERMO- OU HYDRO- SENSIBLES, REVERSIBLES OU NON

(57) Abstract

Silicon resins with thermo- or hydro-sensitive reversible or non-reversible crosslinking nodes capable of being obtained by the reaction: (a) a linear or cyclic polydiorganosiloxane (P) with at least one alkenyl function bound to silicon by an Si-C bond, with at least one hydrocarbon compound (LH) bearing both a thiol function capable of chemically reacting with a polydiorganosiloxane (P) alkenyl function and at least one hydrogen bond generating grouping, or (b) a linear or cyclic polydiorganosiloxane (P) having at least one thiol, primary amine or secondary amine function bound to silicon by an Si-C function, with at least one hydrocarbon compound (LH) bearing both an alkenyl function capable of reacting chemically with a thiol, polydiorganosiloxane (P), primary amine or secondary amine function and at least one hydrogen bond generating grouping. The resins of the invention can be used as adhesives or in the preparation of adhesives.

(57) Abrégé

"Résines" silicones présentant des "nœuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, susceptibles d'être obtenues par réaction: - (a) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire ou cyclique présentant au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction thiol susceptible de réagir chimiquement avec une fonction alcényle du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène; - ou (b) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire ou cyclique présentant au moins une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène. Elles peuvent être utilisées comme adhésifs ou pour la confection d'adhésifs.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Bartade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Sabah
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettanie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**RESINES SILICONES A NOEUDS DE RETICULATION
THERMO- OU HYDRO- SENSIBLES, REVERSIBLES OU NON**

La présente invention a pour objet des "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, "noeuds" formés par association de groupements donneurs et de groupements accepteurs d'hydrogène ; lesdites résines peuvent être utilisées notamment comme adhésifs ou pour la confection d'adhésifs.

Selon l'invention, il s'agit de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, résines susceptibles d'être obtenues par réaction :

- (a) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction thiol susceptible de réagir chimiquement avec une fonction alcényle du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène ;

- ou (b) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.

Parmi les polydiorganosiloxanes linéaires ou cycliques (P) pouvant être mis en œuvre on peut citer ceux constitués de motifs semblables ou différents de formule (I)



30 formule dans laquelle

- les symboles R semblables ou différents représentent un groupe alkyle en C₁-C₈ ou un groupe phényle éventuellement substitué ;
- les symboles X représentent un groupe alcényle en C₂-C₁₂ ou une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, liée au silicium par une liaison Si-C- ;

35 - a est égal à 1, 2 ou 3 ;

- b est égal à 0 ou 1,

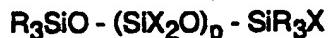
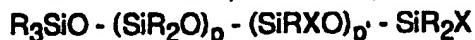
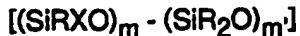
avec a+b = 2 ou 3,

le nombre de motifs de formule (I) dans laquelle l'atome de silicium porte un groupe ou une fonction X étant tel que ledit polyorganosiloxane (P) contienne de 0,5 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium , et de préférence de 0,8 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium.

5 A titre d'exemple de groupe ou fonction X on peut citer

- . les groupes alcényle tels que vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle, allyle ...
 - . les fonctions thiol du type $-(CH_2)_x-SH$, avec x pouvant aller de 1 à 10
 - . les fonctions amine primaire ou secondaire du type $-(CH_2)_y-NH_2$ ou $-(CH_2)_y-NHR'$,
- 10 avec y pouvant aller de 1 à 10 et R' représentant un radical alkyle ou aryle en C₁-C₆.

Comme exemple de polydiorganosiloxanes (P) pouvant être mis en oeuvre, on peut mentionner ceux de formules



où R et X ont la définition donnée ci-dessus, avec m de l'ordre de 1 à 4 ; m' de l'ordre de 0 à 3 ; n de l'ordre de 0 à 1200 ; n' de l'ordre de 1 à 1200 ; p et p' de l'ordre de 0 à 1200.

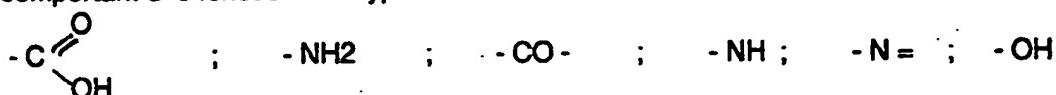
20 On peut citer tout particulièrement les



30 Ledit composé hydrocarboné (LH) porte à la fois une fonction thiol ou alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction X du polyorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.

Les fonctions thiol ou alcényle peuvent avoir la même définition que celle donnée ci-dessus à la fonction ou au groupe X.

35 Parmi les groupements générateurs de liaisons hydrogène, on peut citer ceux comportant des fonctions du type :



Comme exemple de composé hydrocarboné (LH) on peut citer les composés suivants :

- . acide allyloxy benzoïque
- . 4-vinylpyridine
- . acide mercaptosuccinique
- . 6-allyloxyméthyluracil
- 5 . 6-mercaptopméthyluracil
- . 4,6 diamino-2 mercapto pyrimidine
- . acide allylaminobenzoïque
- . acide 2-acétamidoacrylique
- . acide paraacryloylaminobenzoïque
- 10 ...

Parmi les composés hydrocarbonés (LH) préférés, on peut citer la N-acétyl L-cystéine.

Selon la nature du composé hydrocarboné (LH), les résines faisant l'objet de l'invention peuvent être obtenues soit par réaction par voie radicalaire lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction thiol ou alcényle susceptible de réagir 15 respectivement avec une fonction alcényle ou thiol du polydiorganosiloxane (P), soit par réaction de Michael lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction alcényle susceptible de réagir avec une fonction thiol ou amine primaire ou secondaire du polydiorganosiloxane (P).

Lorsqu'il s'agit d'une réaction par voie radicalaire, les réactifs (P) et (LH) peuvent 20 être mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) de l'ordre de 0,5 à 1,2 , de préférence de l'ordre de 0,6 à 1.

Cette réaction est amorcée à l'aide d'un amorceur générateur de radicaux libres tel que 25 l'hydropéroxyde de cumène, l'hydropéroxyde de tertiobutyle, l'hydropéroxyde de diisopropylbenzène, le peroxyde de lauroyle, de benzoyle, de tert-butyle ... ; les azonitriles comme l'azobis-isobutyronitrile ..., les rayonnements ultra-violets ...

Celui-ci peut être utilisé à raison de 0,1 à 10 moles, de préférence de 0,5 à 8 moles, pour 100 fonctions thiol.

La réaction est réalisée à une température fonction de la cinétique de décomposition 30 des espèces radicalaires de l'amorceur choisi ; ladite température est au moins égale à celle de décomposition dudit amorceur. Celle-ci est choisie de façon à correspondre à une durée de demi-vie de l'amorceur d'une dizaine d'heures ; elle est généralement de l'ordre de 40 à 130°C.

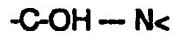
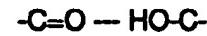
Un solvant présentant une faible constante de transfert radicalaire est favorablement 35 mis en oeuvre ; on peut citer notamment le tétrahydrofurane, le toluène, le cyclohexane, la N-méthylpyrrolidone ...

Lorsqu'il s'agit d'une réaction de Michael, les réactifs (P) et (LH) peuvent être mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle

(insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) ou amine(NH₂ ou NHR') de l'ordre de 0,8 à 1,2 , de préférence de l'ordre de 0,9 à 1.

La réaction peut être réalisée à une température de l'ordre de 25 à 100°C.

A côté de la liaison chimique formée par réaction entre les fonctions réactives du polydiorganosiloxane (P) et du composé hydrocarboné (LH), se forment des "noeuds de réticulation" par association physique de groupements donneurs et de groupements accepteurs de liaisons hydrogène, par exemple par association des groupements suivants



Lors de la phase d'association physique, lesdits groupements donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène peuvent être portés par le même motif ou par des motifs différents dérivé(s) du composé hydrocarboné (LH) ; lorsqu'il s'agit de motifs différents ceux-ci peuvent être fixés sur la même molécule de polydiorganosiloxane ou sur des molécules différentes de polydiorganosiloxane.

Il a été constaté que cette "réticulation" ou association physique formée par les liaisons hydrogène est thermo- et/ou hydro-sensible ; elle est en effet détruite sous l'effet de la température ou de l'eau, et peut être rétablie dans certaines conditions.

Les "résines" faisant l'objet de l'invention peuvent être utilisées comme adhésifs, par exemple :

- du type "hot melt" ; elles sont alors mises en œuvre à une température supérieure au domaine thermique d'existence des liaisons hydrogène, lesdites liaisons se formant lors du refroidissement ;

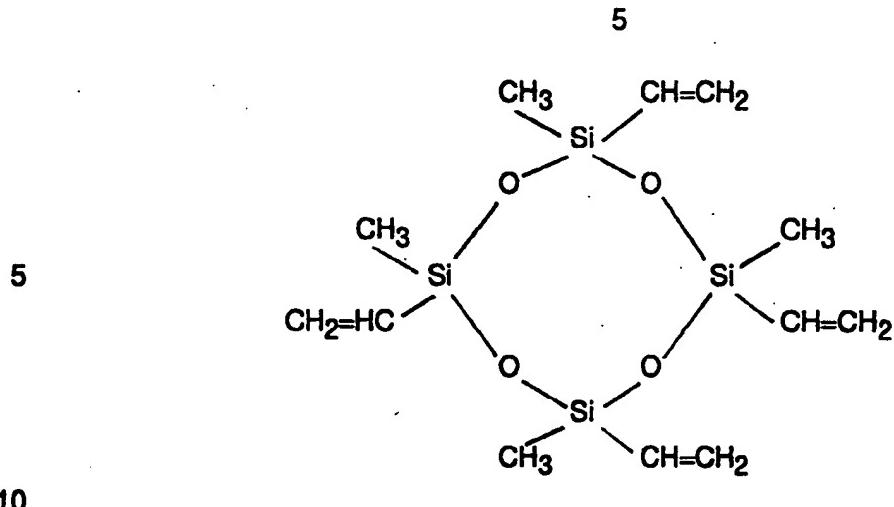
- du type sensible à la pression ; elles sont alors déposées sur des supports souples (tels que acétate de cellulose, polyester ...) ; des forces d'adhésion importantes sont créées par rapprochement desdits supports enduits avec une surface, et légère pression ; ces forces d'adhésion se maintiennent à l'usage dans des plages de sollicitation et de température relativement importantes.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

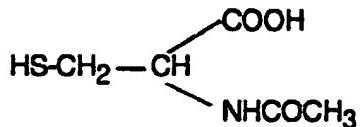
35 Exemple 1

On met en solution dans du tétrahydrofurane (THF)

du tétra(méthylvinyl)cyclotérasiloxane, "polymère (A)", de formule



de la N-acétyl-L-cystéine de formule

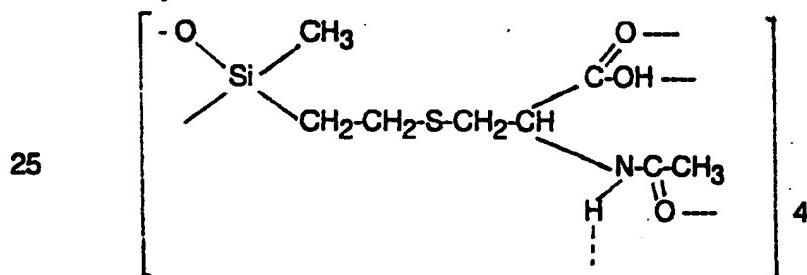


15 de l'azobisisobutyronitrile (AIBN)

selon des quantités correspondant à un rapport molaire $-\text{CH}=\text{CH}_2 / \text{SH}$ de 1,2 et à 8 moles d'AIBN pour 100 fonctions SH.

Cette solution est chauffée à 65°C pendant 10 heures. Le produit obtenu est récupéré par précipitation dans l'hexane puis séché sous vide pendant 24 heures.

20 On obtient une poudre blanche soluble dans l'eau et qui se ramollit vers 40°C.
L'analyse RMN ^1H dans le THF deutérié confirme la formule suivante.



Le produit obtenu est remis en solution dans le THF (à raison de 1,4 mg de produit / ml de THF) et on ajoute des quantités croissantes d'eau en suivant la densité optique de la 30 solution ainsi obtenue, par spectrographie UV.

On constate que le spectre d'absorption demeure pratiquement inchangé jusqu'à 6% en poids d'eau introduite par rapport à la résine silicone préparée.

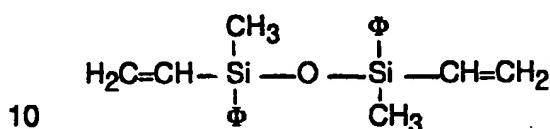
Au delà de 6% en poids, la bande d'absorption est brusquement déplacée vers les faibles longueurs d'onde ("déplacement hypsochrome") et n'évolue pratiquement plus lorsque l'introduction d'eau est poursuivie (jusqu'à 22% en poids).

Cette observation s'interprète comme suit : les molécules d'eau entrent en compétition avec les groupements N-acétylcystéine pour la formation de liaisons hydrogène. Les liaisons entre les groupements cysteine sont maintenues jusqu'à une certaine teneur en

au et sont brutalement détruites au-dessus de ce seuil, qui se situe ici aux environs d'6% en poids d'eau.

Exemple 2

- 5 On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre comme "polymère (A)" du divinyldiphényldiméthylsiloxane de formule

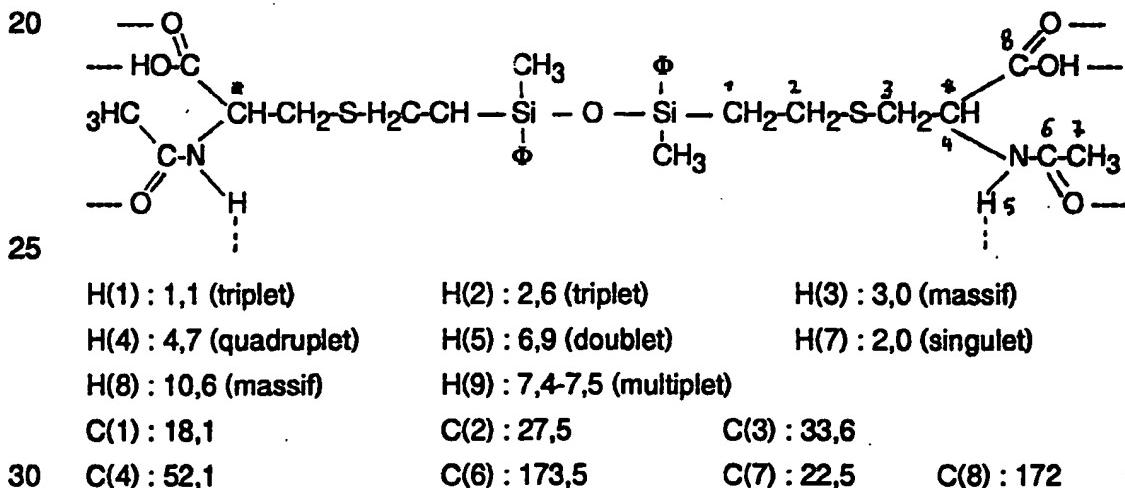


Les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondent à un rapport molaire $-\text{CH}=\text{CH}_2$ / SH de 1,0 et à 5 moles d'AIBN pour 100 fonctions SH.

- 15 La réaction est effectuée dans le THF à 65°C pendant 10 heures. Le produit obtenu est récupéré par évaporation du THF sous vide.

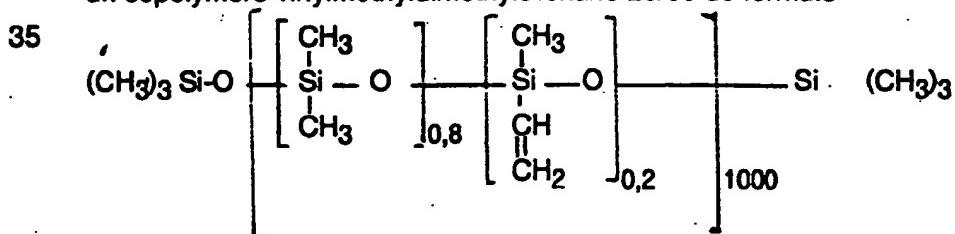
On obtient une poudre blanche qui se ramollit vers 40°C.

L'analyse RMN ^1H et ^{13}C dans le THF deutérié montre les déplacements chimiques suivants :



Exemple 3

On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre comme polymère (A) un copolymère vinylméthyldiméthylsiloxane 20/80 de formule



Les masses molaires du polymère (A) déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) dans le THF sont les suivantes

$$M_n = 7,9 \cdot 10^4 \quad M_p = 1,7 \cdot 10^5$$

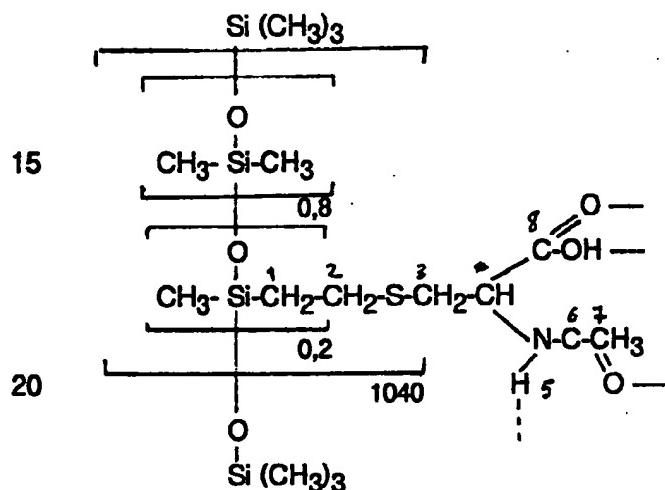
Les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondent à un rapport molaire -CH=CH₂

5 / SH de 1,2 et à 10 moles d'AIBN pour 100 fonctions SH.

La réaction est effectuée dans le THF à 65°C pendant 12 heures.

Après refroidissement, le produit obtenu est récupéré par précipitation dans l'eau distillée. Il est ensuite séché sous vide pendant 24 heures.

10 L'analyse RMN ¹H et ¹³C dans le THF deutérié montre les déplacements chimiques suivants



H(1) : 1,0 (triplet) H(2) : 2,7 (triplet) H(3) : 2,9-3,1 (doublet dédoublé)

25 H(4) : 4,8 (massif) H(5) : 7,6 (massif) H(7) : 2,0 (singulet) H(8) : 7,7 (massif)

C(1) : 20,6

C(2) : 29,1

C(3) : 36,1

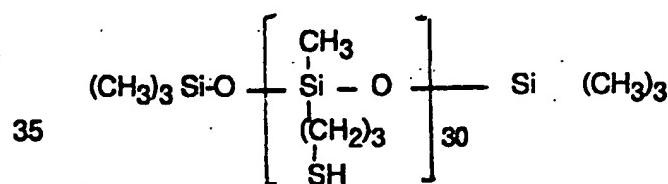
C(4) : 54,1

C(6,8) : 173,9

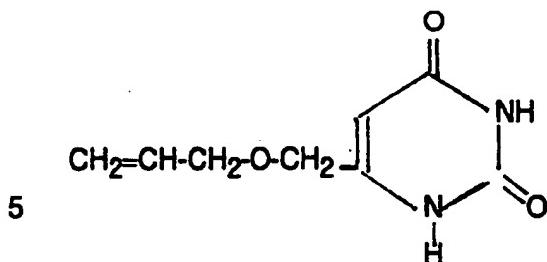
C(7) : 23,9

Exemple 4

30 On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre comme "polymère (A)" le polymercaptotripropylméthylsiloxane de formule



et comme composé hydrocarboné (LH) du 6-allyloxyméthyluracil de formule



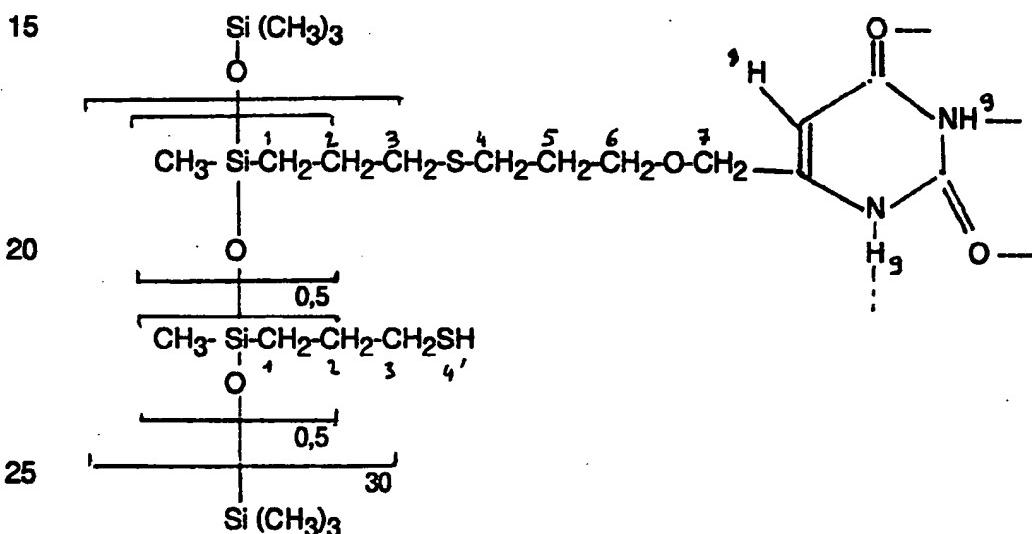
Les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondent à un rapport molaire -CH=CH₂ / SH de 0,6 et à 8 moles d'AIBN pour 100 fonctions SH.

La réaction est effectuée dans le THF à 65°C pendant 10 heures.

10 Après purification par précipitation dans l'éther éthylique, on récupère une poudre blanche ; le rendement est de 64%.

Le polymère obtenu comporte 50% de motifs dérivés de l'uracile allylique.

L'analyse RMN ¹H dans le THF deutérié montre les déplacements chimiques suivants



H(1) : 0,8 (massif)

H(2,5) : 1,7-2,0 (massif)

H(3,4) : 2,7-2,9 (massif)

H(6) : 3,7 (massif)

H(7) : 4,3 (singulet)

H(8) : 5,6 (singulet)

H(9) : 10,3 (massif)

30

Exemple 5

On prépare une solution dans l'acétone contenant 20% en poids du produit préparé à l'exemple 3.

Cette solution est déposée à l'aide d'une barre de MEYER sur un support n polyéster
35 TERPHANE® (commercialisé par RHONE-POULENC) de 20µm d'épaisseur ; l'épaisseur de solution déposée est de 10µm.

On laisse le support nduit sécher à la température ambiante pendant 24 heures.

Test de pelage

Le complexe obtenu est contrecollé sur deux différents types de substrats, en verre d'une part et en polyéthylène d'autre part, par trois passages successifs d'un rouleau de 1,5 kg suivis d'une mise en pression (70g/cm²) pendant 24 heures puis d'une relaxation de 24 heures.

5 L'assemblage obtenu est ensuite séparé par pelage à 180°C, les vitesses de séparation variant de 0,3 à 500 mm/mn.

Les résultats obtenus figurent au tableau 1.

10

Test d'adhésion instantanée sans contrainte ("tack")

Le complexe produit de l'exemple 3 / support en TERPHANE® est mis en contact avec le roulement à billes en acier d'un palpeur. La mesure est effectuée à l'aide d'un pégomètre ; la vitesse de séparation est choisie égale à 10 mm/mn.

15 Les résultats figurent au tableau 1.

(la préparation et la séparation des assemblages sont réalisées à 22°C en atmosphère contrôlée à 55% d'humidité relative)

20 **Exemple 6**

La poudre de l'exemple 1 est déposée sur deux types de substrats différents (verre et polyéthylène), qui sont contrecollés sur un film en TERPHANE® de 20µm d'épaisseur, à l'aide d'une presse (à 60°C pendant 5 minutes) ; l'épaisseur de produit déposé est de 250 µm.

25 **Test de pelage**

L'assemblage obtenu est séparé 24 heures après, par pelage à 180°C, les vitesses de séparation variant de 0,3 à 500 mm/mn.

Les résultats obtenus figurent au tableau 1.

(la préparation et la séparation des assemblages sont réalisées à 22°C en atmosphère contrôlée à 55% d'humidité relative)

30 Les résultats d'adhésion des produits des exemples 1 et 3 sont comparés à ceux d'un adhésif classique sensible à la pression (PSA) mis en oeuvre dans les mêmes conditions. Cet adhésif est un mélange d'une huile polydiorganosiloxane de masse molaire de l'ordre de 500 000 et d'une résine silicone constituée de motifs $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ et de motifs $\text{SiO}_{4/2}$.

TABLEAU 1

adhésif	de l'exemple 2		PSA		de l'exemple 3	
pelage	force de séparation en N pour un ruban de 1 cm de large					
substrat	verre	PE*	verre	PE*	verre	PE*
vitesse de séparation						
500 mm/mn	6,55	0,14	3,3	2,34	**	très faible
100 mm/mn	4,9	0,4	2,6	1,7	**	très faible
10 mm/mn	1,4	1,7	1,9	0,9	**	très faible
0,3 mm/mn	0,02	-	1,09	0,21	**	très faible
** : ne se sépare pas						
tack	force de tack en N pour un ruban de 1 cm de large					
vitesse de séparation						
10 mm/mn	1,12		1,18		-	

PE* : polyéthylène

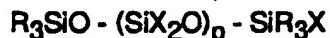
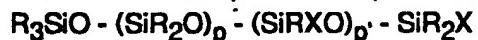
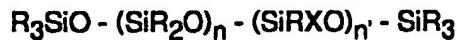
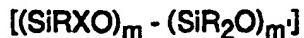
REVENDICATIONS

- 1) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par réaction :
- (a) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction thiol susceptible de réagir chimiquement avec une fonction alcényle du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène ;
 - ou (b) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.
- 2) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polydiorganosiloxane linéaire ou cyclique (P) est constitué de motifs semblables ou différents de formule (I)
- $$R_a X_b Si O_{(4-a-b)/2} \quad (I)$$
- formule dans laquelle
- les symboles R semblables ou différents représentent un groupe alkyle en C₁-C₈ ou un groupe phényle éventuellement substitué ;
 - les symboles X représentent un groupe alcényle en C₂-C₁₂ ou une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, liée au silicium par une liaison Si-C- ;
 - a est égal à 1, 2 ou 3 ;
 - b est égal à 0 ou 1,
 - avec a+b = 2 ou 3,
 - le nombre de motifs de formule (I) dans laquelle l'atome de silicium porte un groupe u un fonction X étant tel que ledit polyorganosiloxane (P) contienne de 0,5 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes

de silicium , et de préférenc de 0,8 group ou fonction X pour 1000 atomes d silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium.

3) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 2), caractérisées en ce que le groupe ou fonction X est un groupe vinylique, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle, allyle ..., une fonction $-(CH_2)_x-SH$, avec x allant de 1 à 10, une fonction $-(CH_2)_y-NH_2$ ou $-(CH_2)_y-NHR'$, avec y allant de 1 à 10 et R' représentant un radical alkyle ou aryle en C₁-C₆.

10 4) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 2) ou 3), caractérisées en ce que le polydiorganosiloxane (P) a pour formule

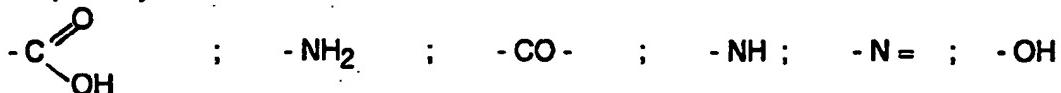


avec m de l'ordre de 1 à 4 ; m' de l'ordre de 0 à 3 ; n de l'ordre de 0 à 1200 ; n' de l'ordre de 1 à 1200 ; p et p' de l'ordre de 0 à 1200.

20

5) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisées en ce que la fonction alcényle ou thiol du composé hydrocarboné (LH) est un groupe vinylique, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle, allyle ..., une fonction $-(CH_2)_x-SH$, avec x allant de 1 à 10.

30 6) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisées en ce que les groupements générateurs de liaisons hydrogène du composé hydrocarboné (LH) , sont des fonctions



35

7) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6), caractérisées en ce que composé hydrocarboné (LH) est la N-acétyl L-cystéine, l'acide allyloxy benzoïque, la 4-vinylpyridine, l'acide mercaptosuccinique, le 6-allyloxyméthyluracil, 6-mercaptopméthyluracil, le 4,6 diamino-2 mercapto pyrimidine,

l'acide allylaminobenzoïque, l'acide 2-acétamidoacrylique, l'acide paraacryloylaminobenzoïque.

8) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par réaction par voie radicalaire lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction thiol ou alcényle susceptible de réagir respectivement avec une fonction alcényle ou thiol du polydiorganosiloxane (P), ou par réaction de Michael lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction alcényle susceptible de réagir avec une fonction thiol ou amine primaire ou secondaire du polydiorganosiloxane (P).

9) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 8), caractérisées en ce que pour une réaction par voie radicalaire, les réactifs (P) et (LH) sont mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) de l'ordre de 0,5 à 1,2 , de préférence de l'ordre de 0,6 à 1.

10) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 8) ou 9), caractérisées en ce que la réaction par voie radicalaire est amorcée à l'aide d'un amorceur générateur de radicaux libres.

11) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 10), caractérisées en ce que ledit amorceur générateur de radicaux libres est l'hydropéroxyde de cumène, l'hydropéroxyde de tertiobutyle, l'hydropéroxyde de diisopropylbenzène, le péroxyde de lauroyle, de benzoyle, de tert-butyle, l'azobis-isobutyronitrile, les rayonnements ultra-violets.

30 12) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 11), caractérisées en ce que ledit amorceur générateur de radicaux libres est utilisé à raison de 0,1 à 10 moles, de préférence de 0,5 à 8 moles, pour 100 fonctions thiol.

35 13) "Résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro-sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 8), caractérisées en ce que pour une réaction de Michael, les réactifs (P) et (LH) sont mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction

thiol (SH) ou amine(NH₂ ou NHR') de l'ordre de 0,8 à 1,2 , d préférence de l'ordre de 0,9 à 1.

14) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, par réaction :

- (a) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction alcényle liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction thiol susceptible de réagir chimiquement avec une fonction alcényle du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène ;
- ou (b) d'un polydiorganosiloxane (P) linéaire présentant en extrémité(s) de chaîne et/ou dans la chaîne au moins une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C- ou d'un polydiorganosiloxane (P) cyclique présentant au moins une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire, fonction liée au silicium par une liaison Si-C-, avec au moins un composé hydrocarboné (LH) portant à la fois une fonction alcényle susceptible de réagir chimiquement avec une fonction thiol, amine primaire ou amine secondaire du polydiorganosiloxane (P) et au moins un groupement générateur de liaison hydrogène.

15) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 14) caractérisé en ce que le polydiorganosiloxane linéaire ou cyclique (P) est constitué de motifs semblables ou différents de formule (I)



formule dans laquelle

- les symboles R semblables ou différents représentent un groupe alkyle en C₁-C₈ ou un groupe phényle éventuellement substitué ;
- les symboles X représentent un groupe alcényle en C₂-C₁₂ ou une fonction thiol, amino primaire ou amino secondaire, liée au silicium par une liaison Si-C- ;
- a est égal à 1, 2 ou 3 ;
- b est égal à 0 ou 1,
- avec a+b = 2 ou 3,
- le nombre de motifs de formule (I) dans laquelle l'atome de silicium porte un groupe ou une fonction X étant tel que ledit polyorganosiloxane (P) contienne de 0,5 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes

de silicium , et de préférence de 0,8 groupe ou fonction X pour 1000 atomes de silicium à 100 groupes ou fonctions X pour 100 atomes de silicium.

16) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 15), caractérisé en ce que le groupe ou fonction X est un groupe vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle, allyle ..., une fonction $-(CH_2)_x-SH$, avec x allant de 1 à 10, une fonction $-(CH_2)_y-NH_2$ ou $-(CH_2)_y-NHR'$, avec y allant de 1 à 10 et R' représentant un radical alkyle ou aryle en C₁-C₆.

10

17) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 15) ou 16), caractérisé en ce que le polydiorganosiloxane (P) a pour formule

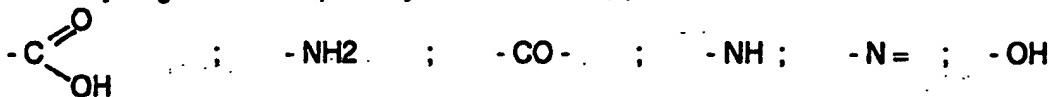


15 R₃SiO - (SiR₂O)_n - (SiR_{XO})_{n'} - SiR₃
 XR₂SiO - (SiR₂O)_p - (SiR_{XO})_{p'} - SiR₂X
 R₃SiO - (SiR₂O)_p - (SiR_{XO})_{p'} - SiR₂X
 R₃SiO - (SiX₂O)_p - SiR₃X

avec m de l'ordre de 1 à 4 ; m' de l'ordre de 0 à 1200 ; n de l'ordre de 0 à 1200 ; n' de l'ordre de 1 à 1200 ; p et p' de l'ordre de 0 à 1200.

18) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon l'une quelconque des revendications 14) à 17), caractérisé en ce que la fonction alcényle ou thiol du composé hydrocarboné (LH) est un groupe vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle, allyle ..., une fonction $-(CH_2)_x-SH$, avec x allant de 1 à 10.

19) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon l'une quelconque des revendications 14) à 18) caractérisé en ce que les groupements générateurs de liaison hydrogène du composé hydrocarboné (LH) , sont des fonctions



35

20) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon l'une quelconque des revendications 14) à 19), caractérisé en ce que composé hydrocarboné (LH) est la N-acétyl L-cystéine, l'acide allyloxy benzoïque, la 4-vinylpyridine, l'acide

mercaptosuccinique, le 6-allyloxyméthyluracil, 6-mercaptop méthyluracil, l'4,6 diamino-2 mercapto pyrimidine, l'acide allylaminobenzoïque, l'acide 2-acétamidoacrylique, l'acide paraacryloyl-aminobenzoïque.

- 5 21) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon l'une quelconque des revendications 14) à 20), caractérisé en ce qu'il est réalisé par réaction par voie radicalaire lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction thiol ou alcényle susceptible de réagir respectivement avec une fonction alcényle ou thiol du
10 polydiorganosiloxane (P), ou par réaction de Michael lorsque le composé hydrocarboné (LH) porte une fonction alcényle susceptible de réagir avec une fonction thiol ou amine primaire ou secondaire du polydiorganosiloxane (P).
- 15 22) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 21), caractérisé en ce que pour une réaction par voie radicalaire, les réactifs (P) et (LH) sont mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) de l'ordre de 0,5 à 1,2 , de préférence de l'ordre de 0,6 à 1.
- 20 23) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 21) ou 22), caractérisé en ce que la réaction par voie radicalaire est amorcée à l'aide d'un amorceur générateur de radicaux libres.
- 25 24) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 23), caractérisé en ce que ledit amorceur générateur de radicaux libres est l'hydropéroxyde de cumène, l'hydropéroxyde de tertiobutyle, l'hydropéroxyde de diisopropylbenzène, le peroxyde de lauroyle, de benzoyle, de tert-butyle, l'azobis-isobutyronitrile ...
- 30 25) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 24), caractérisé en ce que ledit amorceur générateur de radicaux libre est utilisé à raison de 0,1 à 10 moles, de préférence de 0,5 à 8 moles, pour 100 fonctions thiol.
- 35 26) Procédé de préparation de "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, selon la revendication 21),

caractérisé en ce que pour une réaction de Michael, les réactifs (P) et (LH) sont mis en oeuvre selon des quantités correspondant à un rapport molaire fonction alcényle (insaturation oléfinique) / fonction thiol (SH) ou amine(NH₂ ou NHR') de l'ordre de 0,8 à 1,2 , de préférence de l'ordre de 0,9 à 1.

5

27) Utilisation des "résines" silicones présentant des "noeuds de réticulation" thermo- ou hydro- sensibles, réversibles ou non, faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 13) ou préparées selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 14) à 26), comme adhésifs ou pour la confection d'adhésifs.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 94/00891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G77/38 C09J183/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 725 630 (MAGEE ET AL) 16 February 1988 see column 10, line 7 - line 17; claim 1 ----- EP,A,0 354 143 (RHONE-POULENC) 7 February 1990 see page 5, line 32 see page 12, line 47 see page 13, line 20; claim 4 -----	1-6, 8-19, 21-27
X		1-6, 8-19, 21-26

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'B' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 1994

Date of mailing of the international search report

18.10.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/FR 94/00891

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4725630	16-02-88	AU-A-	1679588	01-12-88
		CA-A-	1326041	11-01-94
		EP-A-	0293852	07-12-88
		JP-A-	63317531	26-12-88
EP-A-0354143	07-02-90	FR-A-	2634769	02-02-90
		JP-A-	2075635	15-03-90
		US-A-	5019644	28-05-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No.
PCT/FR 94/00891

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G77/38 C09J183/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vues
X	US,A,4 725 630 (MAGEE ET AL) 16 Février 1988 voir colonne 10, ligne 7 - ligne 17; revendication 1 -----	1-6, 8-19, 21-27
X	EP,A,0 354 143 (RHONE-POULENC) 7 Février 1990 voir page 5, ligne 32 voir page 12, ligne 47 voir page 13, ligne 20; revendication 4 -----	1-6, 8-19, 21-26

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *B* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

1 Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 Septembre 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18.10.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lentz, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No.

PCT/FR 94/00891

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US-A-4725630	16-02-88	AU-A-	1679588	01-12-88
		CA-A-	1326041	11-01-94
		EP-A-	0293852	07-12-88
		JP-A-	63317531	26-12-88
EP-A-0354143	07-02-90	FR-A-	2634769	02-02-90
		JP-A-	2075635	15-03-90
		US-A-	5019644	28-05-91